

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-372805

(43)Date of publication of application : 26.12.2002

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/087  
G03G 9/08

---

(21)Application number : 2001-179749

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 14.06.2001

(72)Inventor : TOKUNAGA TOMOHIKO  
JO USEI

---

(54) METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture an electrostatic charge image developing toner to which oilless fixing property is imparted.

SOLUTION: In a method for manufacturing an electrostatic charge image developing toner by aggregating polymer primary particles obtained by an emulsion polymerization method into particle aggregates having 2 to 20  $\mu\text{m}$  average volume particle size, a mixture prepared by dissolving wax in a monomer liquid is used for the emulsion polymerization to obtain the polymer primary particles internally containing the wax.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-372805

(P2002-372805A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム(参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/08	3 6 5		3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-179749(P2001-179749)

(22) 出願日 平成13年6月14日 (2001. 6. 14)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 徳永 知彦

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 徐 宇清

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

Fターム(参考) 2H005 AA06 CA14 EA05 EA07 EA10

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造法

(57) 【要約】

【課題】 オイルレス定着性を付与した静電荷像現像用トナーを製造する。

【解決手段】 乳化重合法により重合して得られた重合体一次粒子を凝集して平均体積粒径2～20 $\mu$ mの粒子凝集体とする静電荷像現像用トナーの製造法において、ワックスをモノマー液に溶解させた混合物を乳化重合に用いてワックスを内包する重合体一次粒子を得ることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳化重合法により重合して得られた重合体一次粒子を凝集して平均体積粒径 $2\sim 20\mu\text{m}$ の粒子凝集体とする静電荷像現像用トナーの製造法において、ワックスをモノマー液に溶解させた混合物を乳化重合に用いてワックスを内包する重合体一次粒子を得ることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法。

【請求項2】 ワックスのモノマー類への溶解度が重合温度で $10\text{g/L}$ 以上であり、かつ、重合温度において該モノマー類の重合により得られた重合体中でワックスが重合体と相分離する請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造法。

【請求項3】 ワックスをモノマーへ溶解した油相と、水相との境界面において油界面が水側へ下に凸に湾曲するようなワックスとモノマー類の組み合わせである請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナーの製造法。

【請求項4】 乳化重合法により重合して得られた重合体一次粒子と少なくとも着色剤微粒子分散液とを混合し、更に重合体一次粒子固形分 $100$ 重量部に対して電解質を $0.01\sim 100$ 重量部添加して、該混合分散液の粒子を凝集させて凝集粒子を得ることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造法。

【請求項5】 該トナーが、ベース樹脂 $100$ 重量部に対してワックスを $2\sim 10$ 重量部含有するものである請求項1乃至4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式の複写機及びプリンターに用いられる静電荷像現像用トナーの製造法に関する。さらに詳しくは、オイルレス定着性を付与した静電荷像現像用トナーの製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子写真複写機やプリンターは、コストを低減化するため装置の小型化志向にあり、その一方向として、シリコンオイルタンクや塗布装置が不要となるオイルレス定着性の静電荷像現像用トナーが望まれている。このような要求に対して、トナー結着樹脂の重合度を上げ粘弾性を上げる試みや、トナー中に多量のワックスを含有させる試みがなどがなされてきた（特開平8-50368号公報参照）が、前者では定着に要するエネルギーコストが大きく、また後者では、混練粉砕法ではワックス含有量が十分でないために乳化重合や懸濁重合で製造するが、多量のワックスを含有させるため、ワックスのコストが大きいという問題があった。

【0003】それに対し、本発明者等は安価なワックスを乳化して微粒子のシードとして乳化重合する方法（特願2000-374416号）がトナー中に多量のワックスを含有させる事を提案した。しかしながら、ワック

2

スを予め乳化するにはバルブホモキサー等を使用して高圧高剪断速度の状態での乳化する必要がある、工業的には大きなコストを必要とする。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記課題を解決すべく本発明者らは種々検討した結果、ワックスをモノマー液に溶解させた混合物を、通常の乳化重合で用いているブレミックスモノマー液として用い、それを重合して重合体一次粒子を得ることで、コストをかけてワックスの乳化物を作ること無しに、ワックスを内包化した樹脂微粒子が製造可能になることを見出し、本発明に到達した。

【0005】すなわち、本発明の要旨は、乳化重合法により重合して得られた重合体一次粒子を凝集して平均体積粒径 $2\sim 20\mu\text{m}$ の粒子凝集体とする静電荷像現像用トナーの製造法において、ワックスをモノマー液に溶解させた混合物を乳化重合に用いてワックスを内包する重合体一次粒子を得ることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法に存する。

【0006】本発明の特徴は、モノマー中に溶解させたワックス成分を、乳化重合の工程においてモノマーと共にミセル内へ移動させ、ミセル内の重合の進行に伴って樹脂とワックスの相分離を発生させて、ワックスを重合一次粒子内に内包させることにある。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に使用されるトナーは、低温定着性を目的としたものでも、一般的定着温度を目的としたものでも、或いは高温定着性を目的としたものでも差し支えなく、目的とした定着温度に合わせてトナー及び樹脂微粒子を選定すれば良い。特にトナーのガラス転移点（以下、「 $T_g$ 」と略す。）が $30\sim 110^\circ\text{C}$ の結着樹脂で構成されているものが好適に使用できる。 $T_g$ が $30^\circ\text{C}$ よりも低いとトナーの製造が難しく、また保存安定性とのバランスが取り難くなることがある。また、 $T_g$ が $110^\circ\text{C}$ よりも高いとエネルギーコストが大きくなり、オイルレス定着性を付与する意義が薄れてしまうことがあり好ましくない。

【0008】本発明で製造されるトナーは、ワックスを溶解した結着樹脂成分モノマーを乳化重合したラテックスと共に、通常、着色剤、帯電制御剤、粒径制御用の乳化剤、樹脂微粒子などの混合物を凝集成長させ、任意粒子径に成形したものである。トナーの体積平均粒径は $2\sim 20\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 11\mu\text{m}$ である。トナーの主成分であるベース樹脂としては、従来より乳化重合で得られた樹脂が使用できるが、好ましいものとしては、スチレン、パラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体又は共重合体（スチレン系樹脂）；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸

(3)

3

メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類の単独重合体又は共重合体（オレフィン系樹脂）；エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂、及びこれらの非ビニル縮合系樹脂とビニル系単量体とのグラフト重合体などが挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上の多元共重合樹脂でも構わない。

【0009】ワックスとしては公知のワックス類の任意のものを使用することができ、パラフィン系・オレフィン系・天然及び合成の脂肪酸エステル系・脂肪酸アミド系・長鎖アルキルケトン樹脂系及び変成シリコン樹脂系のうちの1種又は混合物などであるが、具体的には低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン、等のオレフィン系ワックス、天然及び合成の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、長鎖アルキル基を有するケトン、アルキル基またはフェニル基を有するシリコン、高級脂肪酸又は高級脂肪酸アミド、等が例示される。その使用量はトナーのベース樹脂100重量部に対し一般に0～20重量部を用い、好ましくは2～15重量部、更に好ましくは2～10重量部を用いるのがよい。

【0010】これらのベース樹脂及びワックスは、該樹脂のモノマー組成とそれに溶解して使用するワックスとの組合せが重要である。すなわち、ワックスのモノマー類への溶解度が重合温度で10g/L以上、好ましくは20～1000g/L、更に好ましくは30～300g/Lであり、かつ重合温度において、該モノマー類を重合して出来た重合体中で、ワックスが重合体と相分離するようなワックスとモノマー類の組み合わせであることが好ましい。乳化重合の工程においてモノマー中に溶解させたワックス成分をモノマーと共にミセル内へ移動させ、ミセル内の重合の進行に伴って樹脂とワックスの相分離を発生させるには、先ずワックスのモノマー類への溶解性が十分であることが重要であり、そして重合反応の進行に伴ってワックスが相分離する事が必要となる。ワックスが樹脂と相溶した状態では、樹脂のTgを下げる効果のみで、トナーの定着時における離型性への寄与が小さく、本来の目的であるオイルレス定着が難しくな

4

る。

【0011】また、モノマー中にワックスが十分溶解しても、モノマーと共にミセル内へ移動せずにモノマーだけが移動する場合では、重合の進行と共に溶解できなくなったワックス成分が重合容器内壁に析出してワックスを内包した重合体は得がたい。モノマーと共にミセル内へ移動出来るワックスとモノマー類の組み合わせは、ワックスをモノマーへ溶解した油相と、水相との境界面の状態を観察することで判別できる。それは上層の油界面が下層の水側へ下に凸に湾曲するような界面を形成するようなワックスとモノマー類の組み合わせである。この様な現象を示す組合せでは、乳化重合下において、モノマー中に溶解させたワックス成分をモノマーと共にミセル内へ移動させることが可能となり、重合終了時点でワックスの内包化したラテックスを得ることが出来る。

【0012】また、前記したワックスとモノマーとの量比では殆どの場合、相分離後はワックス相をくるむように樹脂相が覆うことになるが、より好ましい条件にするにはワックスがモノマー類よりも疎水性が強いような組合せにするとよい。この様な組合せでは、乳化重合中に重合体からワックスが相分離したときは必ずワックス相が内側に、樹脂相が外側になり、ワックスが外部に出ることが抑制され、凝集工程や保存安定性の面で好適である。

【0013】凝集に用いられる乳化剤は、公知のカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤の中から選ばれ、2種以上を併用してもよい。カチオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、等があげられる。

【0014】また、アニオン界面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等があげられる。さらに、ノニオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ソニルフェニルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル、モノデカノイルショ糖、等があげられる。これらのうち、炭素数6～20のアルキル基を有するベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩が好ましい。さらに好ましくは、アルキル基が直鎖のものである。またアルカリ金属の中ではナトリウムが好ましい。最も好ましいものはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムである。

【0015】また、着色剤としては黒トナー用及

(4)

5

びフルカラートナー用に通常用いられる着色剤が使用でき、無機顔料又は有機顔料、有機染料のいずれでも良く、またはこれらの組み合わせでもよい。これらの具体的な例としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、クロムイエロー、フタロシアニンブルー、オイルレッド、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染料、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染料等が挙げられ、これら公知の任意の染料を単独あるいは混合して用いることができる。

【0016】また、フルカラートナーの場合にはイエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染料、マゼンタはキナクリドン、モノアゾ系染料、シアンはフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。着色剤の使用量は、通常、トナーのベース樹脂100重量部に対して1〜20重量部となるように用いられる。更に、帯電制御剤も任意に使用できる。

【0017】帯電制御剤としては、公知の任意のものを単独ないしは併用して用いることができ、例えば、正帯電性として4級アンモニウム塩、塩基性・電子供与性の金属物質が挙げられ、負帯電性として金属キレート類、有機酸の金属塩、含金属染料、ニグロシン染料、アミド基含有化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物及びそれらの金属塩、ウレタン結合含有化合物、酸性もしくは電子吸引性の有機物質が挙げられる。

【0018】また、カラートナー適応性（帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、正帯電性としては4級アンモニウム塩化合物が、負帯電性としてはサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどとの金属塩、金属錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物、4, 4'-メチレンビス[2-[N-(4-クロロフェニル)アミド]-3-ヒドロキシナフタレン]等のヒドロキシナフタレン化合物が好ましい。その使用量はトナーに所望の帯電量により決定すればよいが、通常はトナーのベース樹脂100重量部に対し0.01〜10重量部用い、更に好ましくは0.1〜10重量部用いる。

【0019】本発明に使用される樹脂微粒子において、ベースとなる樹脂のT<sub>g</sub>は、50〜110℃が望ましい。T<sub>g</sub>が50℃より低いとトナーの保存安定性が不安定になりやすく、T<sub>g</sub>が110℃より高いものは現実的ではなく、更にエネルギーコストが大きくなるため好ましくない。樹脂微粒子のベースとなる樹脂の種類は例えば、ジアリルフタレート樹脂(PDAP)又はジアリルイソフタレート樹脂(PDAIP)及びジアリルフタレートとジアリルイソフタレートの共重合樹脂(COPDAP)の1種又は混合物、及びこれらとアクリル酸エ

6

テルの共重合体樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体樹脂、スチレン-メタクリル酸共重合体樹脂、スチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸三元共重合体樹脂、スチレン-アクリル酸エステル-メタクリル酸三元共重合体樹脂、メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル-アクリル酸三元共重合体樹脂、メタクリル酸エステル-メタクリル酸三元共重合体樹脂等が使用でき、好ましくは、スチレンとアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの共重合樹脂、又は、スチレンとアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとアクリル酸又はメタクリル酸との三元共重合樹脂がよい。

【0020】樹脂微粒子の粒子径はトナーの粒子径により好適値が異なるが、平均粒子径が3〜11μmであるトナーに対しては0.1〜1μmが良い。本発明における静電荷像現像用トナーの製造法を、以下に説明する。上述したように、ワックスを結着樹脂成分モノマー液に溶解させた混合物を用いて乳化重合をおこない、ワックスを内包する重合体一次粒子を得た後、重合体一次粒子を凝集させ、平均体積粒径2〜20μmの粒子凝集体からなるトナーを得る。

【0021】乳化重合をおこなう前には、好ましくは、モノマーとワックスとを溶解して混合させた後に、乳化剤水溶液と混合してプレミックスモノマー液を作る。該乳化剤水溶液は、モノマー、ワックス混合液の粘度を下げるために、混合する前にワックスの粘度付近の温度、例えば30〜95℃に加熱することが好ましい。乳化重合は、プレミックスモノマー液を充分攪拌しながら行う。好ましくは、攪拌下、反応器にプレミックスモノマー液と重合開始剤を連続添加し、40〜95℃で、好ましくは3〜10時間反応させる。

【0022】乳化重合後、重合体粒子は、ワックスを粒子中に内包しており、分散液の状態で得られる。重合体粒一次粒子は、通常、着色剤、帯電制御剤、粒径制御用の乳化剤、樹脂微粒子などを好ましくは分散液の状態で混合し、凝集して所望粒径の凝集体を得る。凝集させる際には、粒子等を含む液中で粒子を凝集成長させるため、通常、攪拌下、ワックス内包重合体粒子のT<sub>g</sub>付近へ昇温し、その温度で保持して徐々に粒径を成長させて望みの大きさに調整することが好ましい。得られた凝集体は分散液から濾過等により分離、水洗し、乾燥することにより、本発明の静電荷像現像用トナーが得られる。

【0023】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味す

(5)

7

る。また、平均粒径、重量平均分子量、ガラス転移点 (T<sub>g</sub>)、50%円形度、定着温度幅、帯電量、耐ブロッキング性、及びワックスの融点は、それぞれ下記の方法により測定した。

【0024】体積平均粒径、個数平均粒径、5 $\mu$ m以下及び15 $\mu$ m以上のトナー粒子の割合：ホリバ社製LA-500、日機装社製マイクロトラックUPA (ultraparticle analyzer)、コールター社製コールターカウンターマルチサイザーII型（以下、「コールターカウンター」と略す。）により測定した。

重量平均分子量 (M<sub>w</sub>)、数平均分子量 (M<sub>n</sub>)、分子量ピーク (M<sub>p</sub>)：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した（装置：東ソー社製GPC装置 HLC-8020、カラム：Polymer Laboratory社製 PL-gel Mixed-B 10 $\mu$ 、溶媒：THF、試料濃度：0.1wt%、検量線：標準ポリスチレン）

ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)：パーキンエルマー社製DSC-7により測定した（30℃から100℃まで7分で昇温し、100℃から-20℃まで急冷し、-20℃から100℃まで12分で昇温し、2回目の昇温時に観察されたT<sub>g</sub>の値を用いた）。

【0025】50%円形度：シスメックス社製フロー式粒子像分析装置FPIA-2000にてトナーを測定し、下記式より求められた値の50%における累積粒度値に相当する円形度を用いた。

【0026】

【数1】円形度＝粒子投影面積と同じ面積を持った円の周長／粒子投影像の周長

定着温度幅：未定着のトナー像を担持した記録紙を用意し、加熱ローラの表面温度を100℃から220℃まで変化させ、定着ニップ部に搬送し、排出された時の定着状態を観察した。定着時に加熱ローラにトナーのオフセットが生じず、定着後の記録紙上のトナーが十分に記録紙に接着している温度領域を定着温度領域とした。

【0027】定着機の加熱ローラは、芯金としてアルミニウム、弾性体層としてJIS-A規格によるゴム硬度3°のジメチル系の低温加硫型シリコンゴム1.5mm厚、離型層としてPFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）50 $\mu$ m厚が用いられており、直径は30mm、日本ゴム協会規格SRIS-0101に準拠して測定される定着ローラ表面のゴム硬度は80である。シリコンオイルの塗布なしで、ニップ幅は4mmで評価した。定着速度は120mm/s又は30mm/sで実施した。

【0028】なお、評価範囲が100℃から220℃なので、定着温度の上限が220℃と記載したものは、定着温度の真の上限はさらに高い可能性がある。

帯電量：トナーを非磁性1成分の現像層（カシオ社製C

8

olorPagePreston4現像槽）に投入し、ローラを一定数回転させた後、ローラ上のトナーを吸引し、帯電量（東芝ケミカル製ブローオフにて測定）と吸引したトナー重量から単位重量あたりの帯電量を求めた。

【0029】耐ブロッキング性：現像用トナー10gを円筒形の容器に入れ、20gの荷重をのせ、50℃の環境下に5時間放置した後トナーを容器から取り出し、上から荷重をかけることで凝集の程度を確認した。

【0030】

【表1】

○：凝集なし

△：凝集しているが軽い荷重で崩れる

×：凝集していて荷重をかけても崩れない

【0031】テトラヒドロフラン (THF) 不溶分：トナー、重合体一次粒子、樹脂微粒子のTHF不溶分の測定は、試料1gをTHF100gに加え25℃で24時間静置溶解し、セライト10gを用いて濾過し、濾液のTHFを留去して計量したものがテトラヒドロフラン可溶分とし、1gから差し引いてテトラヒドロフラン不溶分を算出した。

ワックスの融点：セイコーインスツルメンツ社製DSC-20を用いて、昇温速度10℃/minで測定を行い、DSCカーブにおいて最大の吸熱を示すピークの頂点の温度をワックスの融点とした。

【0032】【実施例1】

（プレミックスモノマー液-1）下記のモノマー類とペンタエリスリトールのステアリン酸エステル（ユニスターH476、日本油脂製）8部を予め溶解させた。次に

乳化剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ネオゲンSC、第一工業製薬製、有効成分66%）の水溶液（量は下記参照）をジャケット付きのホモジナイザー（T. K. オートホモミキサーM型、特殊機化工業製）に入れて、60～65℃に加熱した。ホモジナイザーを高速攪拌させてから、槽内へ前述のモノマーのワックス溶解液を注ぎ、プレミックスモノマー（プレミックスモノマー液-1）を作成した。

【0033】

【表2】

【モノマー類】

スチレン	79部 (350g)
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
トリクロロブロメタン	0.45部
2-メルカプトエタノール	0.10部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.90部

【乳化剤水溶液】

15%ネオゲンSC水溶液	2部
脱塩水	54部

(6)

9

【0034】（重合体一次粒子分散液-1）攪拌装置（フルゾーン翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器（容積3リットル、内径150mm）に、15%ネオゲンSC水溶液3部、脱塩水382部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温し、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。その後、プレミックスモノマー液-1の全量を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0035】

【表3】

[開始剤水溶液]

8%過酸化水素水溶液 9部

8%アスコルビン酸水溶液 9部

【0036】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液（重合体一次粒子分散液-1）を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は198,000、数平均 \*

[モノマー類]

スチレン 88部（6160g）

アクリル酸ブチル 12部

アクリル酸 2部

プロモトリクロロメタン 0.5部

2-メルカプトエタノール 0.01部

ヘキサンジオールジアクリレート 0.4部

[乳化剤水溶液]

15%ネオゲンSC水溶液 2.5部

脱塩水 24部

[開始剤水溶液]

8%過酸化水素水溶液 9部

8%アスコルビン酸水溶液 9部

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液（樹脂微粒子分散液-1）を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は54,000、数平均分子量は17,000、UPAで測定した平均粒子径は83nm、T<sub>g</sub>は8※

（現像用トナーの製造-1）

重合体一次粒子分散液-1 95部（212g：固形分として）

樹脂微粒子分散液-1 5部（固形分として）

着色剤微粒子分散液-1 6.7部（固形分として）

15%ネオゲンSC水溶液 0.5部（固形分として）

【0040】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器（容積1リットル、パッフル付きアンカー翼）に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した（固形分として0.6部）。その後攪拌しながら20分かけて53℃に昇温し、更に90分かけて65℃にゆっくり昇温して1時間保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液（固形分として0.07部）の順に

10

\*分子量は34,000、UPAで測定した平均粒子径は153nm、であった。

（着色剤微粒子分散液-1）ピグメントブルー15：3の水分散液（EP-700 Blue GA、大日精化製、固形分35%）UPAで測定した平均粒径は150nmであった。

【0037】（樹脂微粒子分散液-1）攪拌装置（3枚2段パドル翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器（容積60リットル、内径400mm）に15%ネオゲンSC水溶液5部、脱塩水372部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0038】

【表4】

※5℃であった。

【0039】

【表5】

添加し、10分かけて67℃に昇温して10分保持した。15%ネオゲンSC水溶液（固形分として3部）と総量の0.6倍量の脱塩水を添加してから30分かけて95℃に昇温して2時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー（トナー-1）を得た。このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー（現像用トナー-1）を得た。

【0041】（トナーの評価-1）現像用トナーのコールターカウンターによる体積平均粒径は8.2μm、体

(7)

11

積粒径の $5\mu\text{m}$ 以下の割合は0.3%、 $15\mu\text{m}$ 以上の割合は7.4%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.17であった。50%円形度は0.94であった。

【0042】現像用トナー1の定着性は、定着速度 $120\text{mm/s}$ では $160\sim 210^\circ\text{C}$ で定着し、定着速度 $30\text{mm/s}$ では $140\sim 200^\circ\text{C}$ で定着した。トナー1の帯電量は $1.0\mu\text{C/g}$ 、現像用トナー1の帯電量は $9.9\mu\text{C/g}$ だった。耐ブロッキング性は○だった。

【実施例2】

(プレミックスモノマー液-2) 下記のモノマー類とペ\*

【モノマー類】

スチレン	23.7部 (105g)
アクリル酸ブチル	6.3部
アクリル酸	0.9部
トリクロロプロモメタン	0.135部
2-メルカプトエタノール	0.03部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.27部

【乳化剤水溶液】

15%ネオゲンSC水溶液	2.1部
脱塩水	15.9部

(プレミックスモノマー液-3) 同様にして下記のモノマー類と乳化剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの水溶液 (量は下記参照) をジャケット付きのホモジナイザーに入れて、高速攪拌してプレミックスモノ※

【モノマー類】

スチレン	55.3部 (245g)
アクリル酸ブチル	14.7部
アクリル酸	2.1部
トリクロロプロモメタン	0.315部
2-メルカプトエタノール	0.07部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.63部

【乳化剤水溶液】

15%ネオゲンSC水溶液	0.9部
脱塩水	37.1部

【0045】(重合体一次粒子分散液-2) 攪拌装置 (フルゾーン翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器 (容積3リットル、内径 $150\text{mm}$ ) に、15%ネオゲンSC水溶液2部、脱塩水399部を仕込み、窒素気流下で $90^\circ\text{C}$ に昇温し、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。その後、プレミックスモノマー液-2の全量を重合開始から90分かけて、引き続いてプレミックスモノマー液-3の全量を210分かけて2段階に添加した。また、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分間 $90^\circ\text{C}$ を保持した。

【0046】

【表8】

(現像用トナーの製造-2)

12

\*ンタエリスリトールのステアリン酸エステル (ユニスターH476、日本油脂製) 8部を予め溶解させた。次に乳化剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ネオゲンSC) の水溶液 (量は下記参照) をジャケット付きのホモジナイザー (T. K. オートホモミキサーM型、特殊機化工業製) に入れて、 $60\sim 65^\circ\text{C}$ に加熱。ホモジナイザーを高速攪拌させてから、槽内へ前述のモノマーのワックス溶解液を注ぎ、プレミックスモノマー (プレミックスモノマー液-2) を作成した。

【0043】

【表6】

※マー (プレミックスモノマー液-3) を作成した。

【0044】

【表7】

★【開始剤水溶液】

8%過酸化水素水溶液	9部
8%アスコルビン酸水溶液	9部

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液 (重合体一次粒子分散液-2) を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は129,000、数平均分子量は28,700、UPAで測定した平均粒径は $195\text{nm}$ であった。

【0047】(着色剤微粒子分散液-2) 着色剤微粒子分散液-1と同じものを使用した。

(樹脂微粒子分散液-2) 樹脂微粒子分散液-1と同じものを用いた。

【0048】

【表9】

★



(8)

13

重合体一次粒子分散液-2	95部(207g:固形分として)
樹脂微粒子分散液-2	5部(固形分として)
着色剤微粒子分散液-2	6.7部(固形分として)
15%ネオゲンSC水溶液	0.5部(固形分として)

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。

【0049】反応器(容積1リットル、パッフル付きアンカー翼)に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した(固形分として0.6部)。その後攪拌しながら20分かけて53℃に昇温し、次に60分かけて60℃にゆっくり昇温し、更に20分かけて65℃にして30分間保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.07部)の順に添加し、10分かけて68℃に昇温して30分保持した。15%ネオゲンSC水溶液(固形分として4部)と総量の等倍量の脱塩温水を添加してから30分かけて95℃に昇温して2時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー(トナー-2)を得た。

【0050】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー(現像用トナー-2)を得た。

(トナーの評価-2) 現像用トナー-2のコールターカウンタによる体積平均粒径は8.1 $\mu$ m、体積粒径の5 $\mu$ m以下の割合は0.7%、15 $\mu$ m以上の割合は2.1%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.13で\*

#### 【モノマー類】

スチレン	79部(276.5g)
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
プロモトリクロロメタン	0.45部
2-メルカプトエタノール	0.01部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.9部

#### 【乳化剤水溶液】

15%ネオゲンSC水溶液	1部
脱塩水	25部

#### 【開始剤水溶液】

8%過酸化水素水溶液	9部
8%アスコルビン酸水溶液	9部

【0054】重合反応終了後冷却し、乳白色半透明の重合体分散液(重合体一次粒子分散液-3)を得た。該重合体分散液の抜き出し直後の反応器内部を観察すると、攪拌翼そして内壁へ大量のエステルワックスと思われる附着物が確認された。UPAで測定した平均粒子径は105.4nmであった。得られたラテックスの凍結乾燥粉末をDSCで測定したところ、ペンタエリスリトールのステアリン酸エステルワックス由来の吸熱ピークは全く観察されないことから、該ワックスはラテックスに内

14

\*あった。また、5.0%円形度は0.95であった。現像用トナー-2の定着性は、定着速度120mm/sでは160~210℃で定着し、定着速度30mm/sでは130~190℃で定着した。トナー-2の帯電量は2.0 $\mu$ C/g、現像用トナー-2の帯電量は10.9 $\mu$ C/gだった。耐ブロッキング性は○だった。

#### 【0051】【比較例-1】

(ワックス分散液-1) 脱塩水413部、ペンタエリスリトールのステアリン酸エステル(ユニスターH476、日本油脂製)8.5部、15%ネオゲンSC溶液4.3部を混合し、温度を90℃に加熱してフルゾーン翼(神鋼パンテック製)で分散させ、エステルワックス分散液(ワックス分散液-1)を得た。

#### 【0052】(重合体一次粒子分散液-3) 攪拌装置

(3枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器にワックス分散液-1を全量仕込み、窒素気流下で90℃に昇温し、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

#### 【0053】

#### 【表10】

包されていないことが分った。

#### 【0055】【比較例2】

(ワックス分散液-2) 脱塩水413部、ペンタエリスリトールのステアリン酸エステル(ユニスターH476、日本油脂製)8.5部、15%ネオゲンSC溶液4.3部を混合し、温度を90℃に加熱してホモディスパー(T.K.ホモディスパー2.5型、特殊機化工業製)で高速攪拌して分散させ、エステルワックス分散液(ワックス分散液-2)を得た。

(9)

15

【0056】（重合体一次粒子分散液－3）攪拌装置（3枚翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器にワックス分散液－1を全量仕込み、窒素気流下で90℃に昇温し、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

【0057】その後、比較例1と同量なモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。重合反応終了後冷却し、乳白色半透明の重合体分散液（重合体一次粒子分散液－3）を得た。攪

16

拌翼そして反応容器の内壁へ大量のエステルワックスの附着物があった。UPAで測定した平均粒子径は76.7nmであった。得られたラテックスを凍結乾燥させた粉末をDSCで測定したところ、ペンタエリスリトールのステアリン酸エステル由来の吸熱ピークは殆ど観察されないため、ラテックスへのワックスの内包率が非常に低いことが分った。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、ワックスをトナー粒子中に内包し、その結果、オイルレス定着性を有する静電荷像現像用トナーを容易に製造することができる。

10